

## Phosphating metal surfaces for subsequent lacquering

**Publication number:** DE19705701

**Publication date:** 1998-08-20

**Inventor:** BROUWER JAN-WILLEM (DE); KUHM PETER DR (DE); GEKE JUERGEN DR (DE)

**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)

**Classification:**

- international: **C23C22/18; C23C22/36; C23C22/83; C23C22/05; C23C22/82;** (IPC1-7): B05D1/06; B05D7/14; C23C22/73; C23C22/13; C23C22/14; C23C22/16; C23C22/18; C23C22/22; C23C22/83; C23F11/167; C23F17/00

- European: C23C22/18B2; C23C22/36B; C23C22/36D2; C23C22/83

**Application number:** DE19971005701 19970214

**Priority number(s):** DE19971005701 19970214

**Report a data error here**

### Abstract of DE19705701

Phosphating surfaces made of steel, galvanised steel and/or aluminium (Al) comprises: (a) for phosphating: using a solution of 2.7-3.6 pH free from Cu ions containing 0.3-3 g/l Zn (II), 0.001-0.1 Ni (II), 5-40 phosphate ions and at least one of the following accelerators: 1-4 (g/l) chlorate ions, 0.2-2 m-nitrobenzene sulphonate, 0.1-10 hydroxylamine, 0.05-0.2 nitrobenzoate, 0.05-2 p-nitrophenol, 1-70 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1-10 reducing sugar and 1-300 mg/l, and after phosphating: rinsing with water; and (b) post-rinsing with an aqueous solution of 3-7 pH containing 0.001-10 g/l Li, Cu and/or Ag ions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 05 701 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 05 701.2  
⑳ Anmeldetag: 14. 2. 97  
㉑ Offenlegungstag: 20. 8. 98

㉒ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 22/73**  
C 23 C 22/13  
C 23 C 22/14  
C 23 C 22/16  
C 23 C 22/18  
C 23 C 22/22  
C 23 C 22/83  
C 23 F 11/167  
C 23 F 17/00  
// B05D 7/14, 1/06

**DE 197 05 701 A 1**

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Brouwer, Jan-Willem, 47877 Willich, DE; Kuhm,  
Peter, Dr., 40724 Hilden, DE; Geke, Jürgen, Dr.,  
40225 Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Niedrig-Nickel-Phosphatierung mit metallhaltiger Nachspülung

⑤⑦ Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, wobei man mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung, die 0,001 bis 0,1 g/l Nickelionen enthält, phosphatiert, erwünschtenfalls spült und anschließend mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der Kationen von Li, Cu und Ag enthält.

**DE 197 05 701 A 1**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren zinkhaltigen Phosphatlösungen, die zusätzlich 0,001 bis 0,1 g/l Nickelionen enthalten. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung folgt auf die Phosphatierung eine Nachspülung mit einer Lösung, die Lithium-, Kupfer- und/oder Silberionen enthält. Das Verfahren eignet sich als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotacklackierung. Es ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich > 8 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotacklackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Der hohe Gehalt an Nickelionen in den Phosphatlösungen der Triktion-Verfahren und von Nickel und Nickelverbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus der Sicht des Umweltschutzes und der Arbeitsplatzhygiene als kritisch eingestuft werden. In letzter Zeit werden daher zunehmend Niedrig-Zink-Phosphatierv Verfahren beschrieben, die ohne eine Mitverwendung von Nickel zu qualitativ ähnlich hochwertigen Phosphatschichten wie die nickelhaltigen Verfahren führen. Auch gegen die Beschleuniger Nitrit und Nitrat werden wegen möglicher Bildung Nitroser Gase zunehmend Bedenken geäußert.

Beispielsweise beschreibt die DE-A-39 20 296 ein Phosphatierv Verfahren, das auf Nickel verzichtet und neben Zink und Manganionen Magnesiumionen verwendet. Die hier beschriebenen Phosphatierbäder enthalten außer 0,2 bis 10 g/l Nitrationen weitere als Beschleuniger wirkende Oxidationsmittel, ausgewählt aus Nitrit, Chlorat oder einem organischen Oxidationsmittel. EP-A-60 716 offenbart Niedrig-Zink-Phosphatierbäder, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten und die als fakultativen Bestandteil Nickel beinhalten können. Der notwendige Beschleuniger wird vorzugsweise ausgewählt aus Nitrit, m-Nitrobenzolsulfonat oder Wasserstoffperoxid. Auch in der EP-A-228 151 werden Phosphatierbäder beschrieben, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten. Der Phosphatierbeschleuniger wird ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wasserstoffperoxid, m-Nitrobenzoat oder p-Nitrophenol.

Die deutsche Patentanmeldung P 43 41 041.3 beschreibt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen und als Beschleuniger m-Nitrobenzolsulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze enthalten, wobei man die Metalloberflächen mit einer Phosphatlösung in Berührung bringt, die frei von Nickel, Kobalt, Kupfer, Nitrit und Oxo-Anionen von Halogenen ist und die

0,3 bis 2 g/l Zn(II)  
0,3 bis 4 g/l Mn(II)  
5 bis 40 g/l Phosphationen  
0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat und  
0,2 bis 2 g/l Nitrationen enthält.

Ein ähnliches Verfahren wird in der DE-A-43 30 104 beschrieben, wobei als Beschleuniger anstelle des Nitrobenzolsulfonats 0,1 bis 5 g Hydroxylamin eingesetzt werden.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der für die Phosphatierung verwendeten Lösung, dem für das Phosphatierv Verfahren verwendeten Beschleuniger, dem Verfahren der Aufbringung der Phosphatlösung auf die Metalloberflächen und/oder auch weiteren Verfahrensparametern ist die Phosphatschicht auf den Metalloberflächen nicht vollständig geschlossen. Es verbleiben vielmehr mehr oder weniger große "Poren", deren Fläche in der Größenordnung von 0,5 bis 2% der phosphatierten Fläche liegt und die im Zuge einer sogenannten "Nachpassivierung" geschlossen werden müssen, um korrodierenden Einflüssen auf die Metalloberflächen keinen Angriffspunkt zu lassen. Weiterhin verbessert eine Nachpassivierung die Haftung eines anschließend aufgetragenen Lackes.

Es ist seit langer Zeit bekannt, für diese Zwecke Chromsalze enthaltende Lösungen zu verwenden. Insbesondere wird die Korrosionsbeständigkeit der durch Phosphatierung erzeugten Überzüge durch eine Nachbehandlung der Oberflächen mit Lösungen, die Chrom(VI) enthalten, erheblich verbessert. Die Verbesserung des Korrosionsschutzes resultiert in erster Linie daraus, daß ein Teil des auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Phosphats in einen Metall(II)-Chrom-Spinell umgewandelt wird.

Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von Chromsalze enthaltenden Lösungen besteht darin, daß derartige Lösungen hochtoxisch sind. Außerdem wird verstärkt eine unerwünschte Blasenbildung bei der nachfolgenden Applikation von Lacken oder anderen Überzugsmaterialien beobachtet.

Deswegen wurden zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen vorgeschlagen, wie z. B. die Verwendung von Zirkoniumsalzen (NL-PS 71 16 498), Cersalzen (EP-A-492 713), polymeren Aluminiumsalzen (WO 92/15724), Oligo- oder Polyphosphorsäureestern des Inosits in Verbindung mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz dieser Ester (DE-A-24 03 022) oder auch Fluoriden verschiedener Metalle (DE-A-24 28 065).

Aus der EP-B-410 497 ist eine Nachspüllösung bekannt, die Al-, Zr- und Fluoridionen enthält, wobei die Lösung als Gemisch komplexer Fluoride oder auch als eine Lösung von Aluminium-hexafluorozirkonat aufgefaßt werden kann. Die

Gesamtmenge dieser 3 Ionen liegt im Bereich von 0,1 bis 2,0 g/l.

Die DE-A-21 00 497 betrifft ein Verfahren zum elektrophoretischen Aufbringen von Farben auf eisenhaltige Oberflächen, wobei die Aufgabe gelöst werden soll, auf den eisenhaltigen Oberflächen weiße oder sonstige helle Farben ohne Verfärbung aufzubringen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Oberflächen, die zuvor phosphatiert sein können, mit kupferhaltigen Lösungen gespült werden. Dabei werden für diese Nachspüllösung Kupferkonzentrationen zwischen 0,1 und 10 g/l vorgeschlagen. Die DE-A-34 00 339 beschreibt ebenfalls eine kupferhaltige Nachspüllösung für phosphatierte Metalloberflächen, wobei mit Kupfergehalten zwischen 0,01 und 10 g/l gearbeitet wird. Dabei wurde jeweils nicht beachtet, daß diese Nachspüllösungen in Verbindung mit unterschiedlichen Phosphatierv Verfahren zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Von den vorstehend zitierten Verfahren zur Nachspülung von Phosphatschichten haben sich – außer chromhaltigen Nachspüllösungen – nur solche Verfahren durchgesetzt, bei denen mit Lösungen komplexer Fluoride von Titan und/oder Zirkon gearbeitet wird. Daneben werden organisch-reaktive Nachspüllösungen auf der Basis von aminsubstituierten Polyvinylphenolen eingesetzt. In Verbindung mit einem nickelhaltigen Phosphatierv Verfahren (mit Nickelgehalten oberhalb von 0,2 g/l) erfüllen diese chromfreien Nachspüllösungen die hohen Anforderungen, die beispielsweise in der Automobilindustrie an Lackhaftung und Korrosionsschutz gestellt werden. Aus Umwelt- und Arbeitsschutzgründen ist man jedoch bestrebt, Phosphatierprozesse einzuführen, bei denen der Einsatz von Schwermetallionen minimiert und auf Chromverbindungen verzichtet werden kann. Nickelfreie Phosphatierv Verfahren in Verbindung mit einer chromfreien Nachspülung erreichen derzeit noch nicht auf allen in der Automobilindustrie verwendeten Karosseriematerialien zuverlässig die Anforderungen an Lackhaftung und Korrosionsschutz. In der Deutschen Patentanmeldung DE 195 11 573.2 wird gelehrt, daß man die Korrosionsschutzwirkung einer nickel- und nitritfreien Zinkphosphatierlösung dadurch verbessern kann, daß man nach der Phosphatierung mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen.

Es zeigte sich jedoch, daß auch nach dem letztgenannten Verfahren nicht auf allen im Automobilbau verwendeten Materialien völlig befriedigende Phosphatschichten erhalten werden. Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, eine verbesserte Verfahrenskombination aus einem hinsichtlich Umwelt- und Arbeitsschutz optimierten Phosphatierv Verfahren und einer hierfür besonders geeigneten chromfreien Nachspülung vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, wobei man mit einer zinkhaltigen sauren Phosphatierlösung phosphatiert und anschließend mit einer Nachspüllösung nachspült, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) zur Phosphatierung eine Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 2,7 bis 3,6 verwendet, die frei ist von Kupferionen und die  
0,3 bis 3 g/l Zn(II),  
0,001 bis 0,1 g/l Ni(II)  
5 bis 40 g/l Phosphationen  
und mindestens einen der folgenden Beschleuniger enthält:  
1 bis 4 g/l Chlorationen,  
0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzooationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,1 bis 10 g/l reduzierende Zucker  
sowie bei ausschließlicher Verwendung für Stahloberflächen  
1 bis 300 mg/l Natriumnitrit  
und nach der Phosphatierung mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser  
b) mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen.

Die im Teilschritt a) der erfindungsgemäßen Verfahrensabfolge eingesetzte Phosphatierlösung kann vorzugsweise eines oder mehrere weitere Metallionen enthalten, deren positive Wirkung auf den Korrosionsschutz von Zinkphosphatschichten im Stand der Technik bekannt ist. Hierbei kann die Phosphatierlösung eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten:

- 0,001 bis 4 g/l Mangan(II)  
0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),  
0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),  
0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),  
0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),  
0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI).

Die Möglichkeit der Anwesenheit von zweiwertigem Eisen hängt von dem weiter unten beschriebenen Beschleunigersystem ab. Die Gegenwart von Eisen(II) im genannten Konzentrationsbereich setzt einen Beschleuniger voraus, der gegenüber diesen Ionen nicht oxidierend wirkt. Hierfür ist insbesondere Hydroxylamin als Beispiel zu nennen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden manganhaltige Zinkphosphatierbäder eingesetzt. Zur Minimierung der Schwermetallbelastung der Abwässer kann jedoch auch auf Mangan und die übrigen vorstehend genannten zusätzlichen Kationen verzichtet werden. Phosphatierbäder, die außer den essentiellen Komponenten Zink und Nickel keine weiteren

schichtbildenden Kationen enthalten, führen im erfindungsgemäßen Verfahrensablauf zu durchaus zufriedenstellenden Phosphatschichten. Es können jedoch auch Phosphatierbäder verwendet werden, die zwar frei sind von Mangan, jedoch außer Zink und Nickel eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten:

- 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
- 5 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),
- 0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),
- 0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI).

Die Phosphatierbäder sind frei von Kupfer und vorzugsweise auch von Kobalt, gegebenenfalls auch von Mangan. Dies bedeutet, daß diese Elemente bzw. Ionen den Phosphatierbädern nicht bewußt zugesetzt werden. Es ist jedoch in der Praxis nicht auszuschließen, daß solche Bestandteile über das zu behandelnde Material in Spuren in die Phosphatierbäder eingetragen werden. Jedoch wird an die Phosphatierbäder die Erwartung gestellt, daß unter technischen Bedingungen die Kupfer- und gegebenenfalls auch die Kobalt- oder Mangankonzentration in den Bädern unter 0,001 g/l, insbesondere unter 0,0001 g/l liegt.

15 Ähnlich wie in der EP-A-321 059 beschrieben, bringt auch in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge die Gegenwart löslicher Verbindungen des sechswertigen Wolframs im Phosphatierbad Vorteile hinsichtlich Korrosionswiderstand und Lackhaftung. In den erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können Phosphatierlösungen Verwendung finden, die 20 bis 800 mg/l, vorzugsweise 50 bis 600 mg/l, Wolfram in Form wasserlöslicher Wolframate, Silicowolframate und/oder Borowolframate enthalten. Dabei können die genannten Anionen in Form ihrer Säuren und/oder ihrer wasserlöslichen Salze, vorzugsweise Ammoniumsalze, eingesetzt werden.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 250 mg/l freies Fluorid zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die Phosphatierbäder im Rahmen der Erfindung von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 25 3 mg/l nicht übersteigt. Die Verwendung fluoridhaltiger Bäder ist daher vorteilhaft, wenn die zu phosphatierenden Oberflächen zumindest teilweise aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten. In diesen Fällen ist es günstig, kein komplexgebundenes, sondern nur freies Fluorid, vorzugsweise in Konzentrationen im Bereich 0,5 bis 1,0 g/l, einzusetzen.

30 Für die Phosphatierung von Zinkoberflächen ist es nicht zwingend erforderlich, daß die Phosphatierbäder sogenannte Beschleuniger enthalten. Für die Phosphatierung von Stahloberflächen ist es jedoch erforderlich, daß die Phosphatierlösung einen oder mehrere Beschleuniger enthält. Solche Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Zinkphosphatierbädern geläufig. Hierunter werden Substanzen verstanden, die den durch den Beizangriff der Säure an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff dadurch chemisch binden, daß sie selbst reduziert werden. Oxidierend wirkende Beschleuniger haben weiterhin den Effekt, durch den Beizangriff auf Stahloberflächen freigesetzte Eisen(II)-Ionen zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren, so daß sie als Eisen(III)-Phosphat ausfallen können. Die im Phosphatierbad der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge einsetzbaren Beschleuniger wurden weiter oben aufgeführt.

Als Cobeschleuniger können zusätzlich Nitrationen in Mengen bis zu 10 g/l zugegen sein, was sich insbesondere bei der Phosphatierung von Stahloberflächen günstig auswirken kann. Bei der Phosphatierung von verzinktem Stahl ist es jedoch vorzuziehen, daß die Phosphatierlösung möglichst wenig Nitrat enthält. Nitratkonzentrationen von 0,5 g/l sollten vorzugsweise nicht überschritten werden, da bei höheren Nitratkonzentrationen die Gefahr einer sogenannten "Stüppbildung" besteht. Hiermit sind weiße, kraterartige Fehlstellen in der Phosphatschicht gemeint, die den Korrosionsschutz verschlechtern.

Aus Gründen der Umweltfreundlichkeit ist Wasserstoffperoxid, aus den technischen Gründen der vereinfachten Formulierungsmöglichkeiten für Nachdosierlösungen ist Hydroxylamin als Beschleuniger besonders bevorzugt. Die gemeinsame Verwendung dieser beiden Beschleuniger ist jedoch nicht ratsam, da Hydroxylamin von Wasserstoffperoxid zersetzt wird. Setzt man Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form als Beschleuniger ein, so sind Konzentrationen von 0,005 bis 0,02 g/l Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt. Dabei kann das Wasserstoffperoxid der Phosphatierlösung als solches zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, Wasserstoffperoxid in gebundener Form in Form von Verbindungen einzusetzen, die im Phosphatierbad durch Hydrolysereaktionen Wasserstoffperoxid liefern.

Beispiele solcher Verbindungen sind Persalze, wie Perborate, Percarbonate, Peroxosulfate oder Peroxodisulfate. Als weitere Quellen für Wasserstoffperoxid kommen ionische Peroxide wie beispielsweise Alkalimetallperoxide in Betracht.

Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylaminkomplex oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Weiterhin kann man organisch gebundenes Hydroxylamin einsetzen, beispielsweise in Form von Aldoximen oder Ketoximen, die in saurem Milieu Hydroxylamin abspalten. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden dem Phosphatierbad in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen 0,1 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 6 g/l und insbesondere zwischen 0,3 und 2 g/l liegt. Aus der EP-B-315 059 ist bekannt, daß die Verwendung von Hydroxylamin als Beschleuniger auf Eisenoberflächen zu besonders günstigen kugelartigen und/oder säulenartigen Phosphatkristallen führt. Die im Teilschritt b) auszuführende Nachspülung ist als Nachpassivierung solcher Phosphatschichten besonders geeignet.

65 Wählt man lithiumhaltige Phosphatierbäder, so liegen die bevorzugten Konzentrationen an Lithiumionen im Bereich von 0,4 bis 1 g/l. Dabei sind Phosphatierbäder besonders vorzuziehen, die Lithium als einziges einwertiges Kation enthalten. Je nach gewünschtem Verhältnis von Phosphationen zu den zweiwertigen Kationen und den Lithiumionen kann es jedoch erforderlich sein, zum Einstellen der erwünschten freien Säure den Phosphatierbädern weitere basische Sub-

stanzen zuzugeben. In diesem Falle setzt man vorzugsweise Ammoniak ein, so daß die lithiumhaltigen Phosphatierbäder zusätzlich Ammoniumionen im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 2 g/l enthalten können. Die Verwendung basischer Natriumverbindungen wie beispielsweise Natronlauge ist in diesem Fall weniger bevorzugt, da die Gegenwart von Natriumionen in den lithiumhaltigen Phosphatierbädern die Korrosionsschutzeigenschaften der erhaltenen Schichten verschlechtert. Bei lithiumfreien Phosphatierbädern stellt man die freie Säure vorzugsweise durch Zugabe basischer Natriumverbindungen wie Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid ein.

Den Zinkgehalt des Phosphatierbades stellt man vorzugsweise auf Werte zwischen 0,45 und 2 g/l ein. Infolge des Beizabtrages bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen ist es jedoch möglich, daß der aktuelle Zinkgehalt des arbeitenden Bades auf bis zu 3 g/l ansteigt. In welcher Form die Zink- und Nickelionen sowie die weiteren fakultativen Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden, ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Metallionenquelle die Oxide und/oder die Carbonate zu verwenden.

Bei der Anwendung des Phosphatiervfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Falls die Phosphatierbäder keine Substanzen enthalten, die gegenüber Eisen(II) stark oxidierend wirken, geht das zwertwertige Eisen vornehmlich in Folge von Luftoxidation in den dreiwertigen Zustand über, so daß es als Eisen(III)-Phosphat ausfallen kann. Daher können sich in den Phosphatierbädern Eisen(II)-Gehalte aufbauen, die deutlich über den Gehalten liegen, die Oxidationsmittel-haltige Bäder enthalten. Dies ist beispielsweise in den Hydroxylamin-haltigen Phosphatierbädern der Fall, sofern diese nicht zusätzlich Chlorationen enthalten. In diesem Sinne sind Eisen(II)-Konzentrationen bis zu 50 ppm normal, wobei kurzfristig im Produktionsablauf auch Werte bis zu 500 ppm auftreten können. Für das erfindungsgemäße Phosphatiervfahren sind solche Eisen(II)-Konzentrationen nicht schädlich.

Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt. Für diese Berechnung wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen  $\text{PO}_4^{3-}$  vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Berechnung des Mengenverhältnisses die bekannte Tatsache außer acht gelassen, daß bei den pH-Werten der Phosphatierbäder, die üblicherweise im Bereich von etwa 3 bis etwa 3,4 liegen, nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der dreifach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit geringeren Mengen an undissoziierter Phosphorsäure und an zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat-Anionen.

Als weitere Parameter zur Steuerung von Phosphatierbädern sind dem Fachmann die Gehalte an freier Säure und an Gesamtsäure bekannt. Die in dieser Schrift verwendete Bestimmungsmethode dieser Parameter ist im Beispieltel angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 35 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Phosphatierung kann im Spritzen, im Tauchen oder im Spritztauchen erfolgen. Die Einwirkungszeiten liegen dabei im üblichen Bereich zwischen etwa 1 und etwa 4 Minuten. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60°C. Vor der Phosphatierung sind die im Stand der Technik üblichen Schritte der Reinigung und der Aktivierung, vorzugsweise mit titanphosphathaltigen Aktivierbädern, vorzunehmen.

Zwischen der Phosphatierung gemäß Teilschritt a) und der Nachspülung gemäß Teilschritt b) kann eine Zwischenspülung mit Wasser erfolgen. Diese ist jedoch nicht erforderlich und es kann sogar Vorteile bieten, auf diese Zwischenspülung zu verzichten, da dann eine Reaktion der Nachspüllösung mit der an der phosphatierten Oberfläche noch anhaftenden Phosphatierlösung erfolgen kann, die sich günstig auf den Korrosionsschutz auswirkt.

Vorzugsweise weist die im Teilschritt b) verwendete Nachspüllösung einen pH-Wert im Bereich von 3,4 bis 6 und eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C auf. Die Konzentrationen der Kationen in der im Teilschritt b) eingesetzten wässrigen Lösung liegen vorzugsweise in folgenden Bereichen: Lithium(I) 0,02 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1,5 g/l, Kupfer(II) 0,002 bis 1 g/l, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/l und Silber(I) 0,002 bis 1 g/l, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/l. Dabei können die genannten Metallionen einzeln oder im Gemisch miteinander vorliegen. Besonders bevorzugt sind Nachspüllösungen, die Kupfer(II) enthalten.

In welcher Form die genannten Metallionen in die Nachspüllösung eingebracht werden, ist prinzipiell unerheblich, so lange gewährleistet ist, daß die Metallverbindungen in den genannten Konzentrationsbereichen der Metallionen löslich sind. Jedoch sollten Metallverbindungen mit Anionen vermieden werden, die die Korrosionsneigung bekanntermaßen fördern, wie beispielsweise Chlorid. Besonders bevorzugt ist es, die Metallionen als Nitrate oder als Carboxylate, insbesondere als Acetate einzusetzen. Phosphate sind ebenfalls geeignet, sofern sie unter den gewählten Konzentrations- und pH-Bedingungen löslich sind. Gleiches gilt für Sulfate.

In einer besonderen Ausführungsform setzt man die Metallionen von Lithium, Kupfer und/oder Silber in den Nachspüllösungen zusammen mit Hexafluorotitanat- und/oder, besonders bevorzugt, Hexafluorozirkonationen ein. Dabei ist es bevorzugt, daß die Konzentrationen der genannten Anionen im Bereich von 100 bis 500 ppm liegen. Als Quelle der genannten Hexafluoro-Anionen kommen deren Säuren oder deren unter den genannten Konzentrations- und pH-Bedingungen wasserlösliche Salze, insbesondere deren Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze in Betracht. Besonders günstig ist es, die Hexafluoro-Anionen zumindest teilweise in Form ihrer Säuren einzusetzen und in den sauren Lösungen basische Verbindungen von Lithium, Kupfer und/oder Silber aufzulösen. Hierfür kommen beispielsweise die Hydroxide, Oxide oder Carbonate der genannten Metalle in Betracht. Durch dieses Vorgehen vermeidet man, die Metalle zusammen mit gegebenenfalls störenden Anionen einzusetzen. Der pH-Wert kann, falls erforderlich, mit Ammoniak eingestellt werden.

Weiterhin können die Nachspüllösungen die Ionen von Lithium, Kupfer und/oder Silber zusammen mit Ionen von Cer(III) und/oder Cer(IV) enthalten, wobei die Gesamtkonzentration der Cerionen im Bereich von 0,01 bis 1 g/l liegt.

Weiterhin kann die Nachspüllösung außer den Ionen von Lithium, Kupfer und/oder Silber auch Aluminium(III)-Verbindungen enthalten, wobei die Konzentration an Aluminium im Bereich von 0,01 bis 1 g/l liegt. Als Aluminiumverbindungen kommen dabei insbesondere einerseits Polyaluminiumverbindungen wie beispielsweise polymeres Aluminiumhydroxychlorid oder polymeres Aluminiumhydroxysulfat in Betracht (WO 92/15724), oder aber komplexe Aluminium-

Zirkon-Fluoride, wie sie beispielsweise aus der EP-B-410 497 bekannt sind.

Die im Teilschritt a) phosphatierten Metalloberflächen können im Teilschritt b) mit der Nachspüllösung durch Spritzen, Tauchen oder Spritztauchen in Kontakt gebracht werden, wobei die Einwirkungszeit im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten liegen soll und vorzugsweise etwa 40 bis etwa 120 Sekunden beträgt. Aufgrund der einfacheren Anlagentechnik ist es vorzuziehen, die Nachspüllösung im Teilschritt b) auf die im Teilschritt a) phosphatierte Metalloberfläche aufzuspritzen.

Ein Abspülen der Behandlungslösung nach dem Ende der Einwirkungsdauer und vor der nachfolgenden Lackierung ist prinzipiell nicht erforderlich. Beispielsweise können die erfindungsgemäß im Teilschritt a) phosphatierten und im Teilschritt b) nachgespülten Metalloberflächen ohne weitere Spülung getrocknet und lackiert werden, beispielsweise mit einer Pulverbeschichtung. Das Verfahren ist jedoch insbesondere als Vorbehandlung vor einer kathodischen Elektrotacklackierung konzipiert. Um eine Verunreinigung des Lackbades zu vermeiden, ist es hierbei vorzuziehen, nach der Nachspülung gemäß Teilschritt b) die Nachspüllösung von den Metalloberflächen abzuspielen, vorzugsweise mit salzarmem oder entsalztem Wasser. Vor dem Einbringen in das Elektrotacklackbecken können die erfindungsgemäß vorbehandelten Metalloberflächen getrocknet werden. Im Interesse eines rascheren Produktionszyklus unterbleibt jedoch vorzugsweise eine derartige Trocknung.

#### Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Verfahrensfolge wurde an Stahlblechen, wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender in der Karosseriefertigung gebräuchlicher Verfahrensgang im Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridolin® 1559, Henkel KGaA), Ansatz 2% in Brauchwasser, 55°C, 4 Minuten.
2. Spülen mit Brauchwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
- 25 3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel im Tauchen (Fixodine® C 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,1% in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Teilschritt a): Phosphatieren mit Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1 (Ansatz in vollentsalztem Wasser). Außer den in Tabelle 1 genannten Kationen enthielten die Phosphatierbäder gegebenenfalls Natrium- oder Ammoniumionen zum Einstellen der freien Säure. Temperatur: 50°C, Zeit: 4 Minuten.
- 30 Unter der Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.
5. Spülen mit Brauchwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
6. Teilschritt b): Nachspülung im Spritzen mit einer Lösung gemäß Tabelle 2.
- 35 7. Spülen mit vollentsalztem Wasser.
8. Trockenblasen mit Preßluft für Prüfungen an unlackierten Blechen, ansonsten in feuchtem Zustand Beschichten mit einem kathodischen Elektrotacklack (FT 85-7042 der Firma BASF).

Bei den Nachspüllösungen gemäß Tabelle 2 wurden Li als Carbonat, Cu als Acetat und Ag als Sulfat eingesetzt,  $\text{TiF}_6^{2-}$  und  $\text{ZrF}_6^{2-}$  als freie Säuren. pH-Werte wurden nach unten mit Phosphorsäure, nach oben mit Ammoniaklösung korrigiert.

Zur Lackierung wurde der kathodische Elektrotacklack FT 85-7042 grau der Firma BASF verwendet. Die Korrosionsschutzprüfung erfolgte nach dem VDA-Wechselklimatetest 621-415. Als Ergebnis ist in Tabelle 3 die Lackunterwanderung am Ritz eingetragen. Zusätzlich erfolgte eine Lackhaftungsprüfung nach VW Steinschlagtest, die nach K-Wert beurteilt wurde. Höhere K-Werte bedeuten schlechtere, niedrige K-Werte bessere Lackhaftung. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 1

Phosphatierbäder

Komponente	Vergl.1	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4
Zn(II) (g/l)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Phosphat (g/l)	15	15	15	15	15
Mn(II) (g/l)	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Ni(II) (g/l)		0,02	0,02	0,02	0,08
SiF <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (g/l)	0,96	0,96	-	0,96	0,96
F <sup>-</sup> frei (g/l)	0,22	0,22	-	0,22	0,22
Hydroxyl- ammonium- sulfat (g/l)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Freie Säure (Punkte)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Gesamtsäure (Punkte)	23	23	21	21	23



Tabelle 2

Nachspüllösungen und Verfahrensparameter. Konzentration in ppm

Komponente	Vergl.v	Beisp.a	Beisp.b	Beisp.c	Beisp.d	Beisp.e
Li(I)	-	400	-	-	-	-
Cu(II)	-	-	10	50	10	-
Ag(I)	-	-	-	-	-	20
TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	-	-	-
ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	250	250	-	-	250	200
pH	4,0	4,0	4,3	4,3	3,6	3,4
Badtempera- tur (°C)	40	35	40	40	40	40
Behandlungs- zeit (Sek.)	60	60	60	60	60	60

Tabelle 3

Korrosionsschutzwerte

U: Lackunterwanderung (mm, halbe Ritzbreite) K: K-Wert nach VW-Steinschlagtest

Phosphatierbad	Vergl.1		Beisp.1		Beisp.2		Beisp.3		Beisp.4	
Nachspülung	U	K	U	K	U	K	U	K	U	K
Vergl.v	1,55	6,5	1,0	6,0	1,0	6,0	1,3	6,5	0,9	6,0
Beisp.a	1,45	6,5	0,9	6,0	0,9	6,0	1,1	6,0	0,8	6,0
Beisp.b	1,1	6,0	0,8	5,5	0,8	5,5	0,9	6,0	0,8	5,5
Beisp.c	1,0	6,0	0,7	5,5	0,6	5,0	0,8	6,0	0,7	6,0
Beisp.d	0,9	6,0	0,7	5,0	0,6	5,0	0,8	5,5	0,6	5,0
Beisp.e	1,1	6,5	0,8	5,5	0,8	5,5	0,9	6,0	0,8	5,5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, wobei man mit einer zinkhaltigen sauren Phosphatierlösung phosphatiert und anschließend mit einer Nachspüllösung nachspült, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

- a) zur Phosphatierung eine Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 2,7 bis 3,6 verwendet, die frei ist von Kupferionen und die 0,3 bis 3 g/l Zn(II),

- 0,001 bis 0,1 g/l Ni(II)  
 5 bis 40 g/l Phosphationen  
 und mindestens einen der folgenden Beschleuniger enthält:  
 1 bis 4 g/l Chlorationen,  
 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
 0,1 bis 10 g/l reduzierende Zucker  
 sowie bei ausschließlicher Verwendung für Stahloberflächen  
 1 bis 300 mg/l Natriumnitrit  
 und nach der Phosphatierung mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser  
 b) mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines  
 oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen. 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung im Teilschritt a) zusätzlich ei-  
 nes oder mehrere der folgenden Kationen enthält:  
 0,001 bis 4 g/l Mangan(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),  
 0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),  
 0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),  
 0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI). 20
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung im Teilschritt a) frei ist von  
 Manganionen. 25
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich eines oder mehrere  
 der folgenden Kationen enthält:  
 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),  
 0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),  
 0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),  
 0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI). 30
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung  
 im Teilschritt a) zusätzlich bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 250 mg/l freies Fluorid enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung 35  
 im Teilschritt a) frei ist von Nitriten, falls verzinkter Stahl behandelt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung  
 im Teilschritt b) einen pH-Wert im Bereich von 3,4 bis 6 aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung 40  
 im Teilschritt b) eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C aufweist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung  
 im Teilschritt b) die Metallionen in folgenden Mengenbereichen enthält:  
 Lithium(I) 0,02 bis 2 g/l und/oder  
 Kupfer(II) 0,002 bis 1 g/l und/oder  
 Silber(I) 0,002 bis 1 g/l. 45
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung  
 im Teilschritt b) zusätzlich 100 bis 500 mg/l Hexafluorotitanat- und/oder Hexafluorozirkonationen enthält.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung  
 im Teilschritt b) zusätzlich 0,01 bis 1 g/l Cer(III) und/oder Cer(IV)-Ionen enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung 50  
 im Teilschritt b) zusätzlich Aluminium(III) im Bereich von 0,01 bis 1 g/l enthält.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung  
 im Teilschritt b) auf die im Teilschritt a) phosphatierte Metalloberfläche aufgespritzt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachspül-  
 lösung im Teilschritt b) für eine Zeitdauer im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten auf die phosphatierte Metalloberflä- 55  
 che einwirken läßt.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Teil-  
 schritten a) und b) keine Zwischenspülung erfolgt.

60

65